

DEUTSCHES



PATENTAMT

AUSLEGESCHRIFT 1 006 151

B 35753 IVb/39b

ANMELDETAG: 14. MAI 1955

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 11. APRIL 1957

1

Mischpolymerisate aus ungesättigten Carbonsäureamiden, z. B. Acrylsäureamid oder Methacrylsäureamid, untereinander und bzw. oder mit anderen Monomeren, wie ungesättigten Carbonsäuren, ihren Salzen oder Vinyllactamen, sind im allgemeinen nur in Wasser löslich und werden durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln, z. B. von Alkoholen oder Ketonen, aus ihren wäßrigen Lösungen ausgefällt. Bei der Polymerisation erhält man je nach der Zusammensetzung der Monomerenmischung Produkte mit einem bestimmten maximalen Polymerisationsgrad, dem eine bestimmte Viskosität der wäßrigen Polymerisatlösung entspricht.

Es ist ferner bekannt, daß man durch Erhitzen von Polyacrylsäureamid und Polymethacrylsäureamid in trockenem Zustand unter Ammoniakabspaltung höhernukulare, aber in Wasser unlösliche und nur noch quellbare Produkte erhält, die nicht oder nur schwierig weiterverarbeitet werden können.

Es wurde nun gefunden, daß man wesentlich besser lösliche Mischpolymerisate bei gleichzeitiger Erhöhung der Viskosität in Lösung erhält, wenn man die wäßrigen oder wasserhaltigen Lösungen von Mischpolymerisaten aus ungesättigten Carbonsäureamiden untereinander und bzw. oder mit anderen monomeren polymerisierbaren Verbindungen so lange auf Temperaturen oberhalb 50° erwärmt, bis sich der K-Wert der Polymerisate erhöht hat.

Als ungesättigte Carbonsäureamide kommen alle Amide von α , β -ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren in Betracht, z. B. Acrylsäureamid, seine Homologen und Derivate, wie Methacrylsäureamid, Äthylacrylsäureamid, Crotonsäureamid oder α -Chloracrylsäureamid, ferner N-substituierte Amide, wie z. B. N-Methylacrylsäureamid, N-Aethylacrylsäureamid, Fumarsäurediamid u. a.

Monomere polymerisierbare Verbindungen, die im Gemisch mit ungesättigten Carbonsäureamiden polymerisiert werden können, sind vorzugsweise solche, die mit diesen in einem weiten Mischungsverhältnis wasserlösliche Mischpolymerisate ergeben, z. B. Vinyllactame, wie Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam, Acrylsäure, ihre Homologen, z. B. Methacrylsäure und deren Salze, Malein- und Fumarsäure sowie deren Salze oder Vinyläther, z. B. Vinylmethyläther. In vielen Fällen sind jedoch auch solche monomere Verbindungen geeignet, die nur bei Anwendung bestimmter Mengenverhältnisse wasserlösliche Produkte liefern. Hierzu zählen z. B. die Ester der Acrylsäure und ihrer Homologen, ungesättigte Nitrile, z. B. Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyläther, Vinylester, z. B. Vinylacetat und Vinylpropionat, N-disubstituierte Carbonsäureamide, z. B. N-Diäthylacrylamid, Acrylharnstoffe, Vinylhalogenide u. a. Sie kön-

Verfahren zur Herstellung
von Polymerisaten

und Mischpolymerisaten
aus ungesättigten Carbonsäureamiden
mit verbesserter Löslichkeit

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Dr. Hans Fikentscher, Dr. Hans Wilhelm,
Dr. Heinrich Wirth und Dr. Karl Dachs,
Ludwigshafen/Rhein,
sind als Erfinder genannt worden

2

nen zusammen mit ungesättigten Carbonsäureamiden oder ihren Mischungen miteinander oder mit Monomeren, die die Wasserlöslichkeit der Mischpolymerisate erhöhen, polymerisiert sein.

Die erfindungsgemäß nachbehandelten Mischpolymerisate besitzen verbesserte Löslichkeitseigenschaften; sie werden z. B. beim Zusatz organischer Lösungsmittel zu ihren wäßrigen Lösungen im Gegensatz zu den nicht vorbehandelten Produkten nicht ausgeflockt. Ihre Lösungen sind viskoser als diejenigen der Ausgangsprodukte.

Ein Mischpolymerisat beispielsweise aus 25 Teilen Methacrylsäureamid und 75 Teilen Acrylsäureamid mit dem K-Wert 100 wird durch Zugabe von 50%igem Methanol aus der wäßrigen Lösung ausgeflockt. Nach 40stündigem Erhitzen in wäßriger Lösung auf 95° erhöht sich der K-Wert auf 170. Gleichzeitig erhält man z. B. in 60% Methanol eine völlig klare, viskose Lösung. Ähnlich verhalten sich andere wasserlösliche Mischpolymerisate ungesättigter Carbonsäureamide. Die K-Werte werden stets in 1%iger wäßriger Lösung bestimmt.

In der Tabelle 1 ist die Abhängigkeit des K-Wertes eines Mischpolymerisats aus 70 Teilen Methacrylsäureamid und 30 Teilen Vinylpyrrolidon in 20%iger

wässriger Lösung von der Nachbehandlungstemperatur dargestellt.

Tabelle 1

Anfangs-K-Wert	Zeit Stunden	Temperatur °C	End-K-Wert
57,8	40,0	50	67,5
57,8	40,0	62	84,0
57,8	40,0	76	109,0
57,8	40,0	95	138,0

Der Viskositätsanstieg ist ferner von der Dauer der Wärmebehandlung abhängig. Die Abhängigkeit des K-Wertes desselben Mischpolymerisats aus 70 Teilen Methacrylsäureamid und 30 Teilen Vinylpyrrolidon in 20%iger wässriger Lösung von der Behandlungsdauer bei konstanter Temperatur ist aus der Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2

Anfangs-K-Wert	Zeit Stunden	Temperatur °C	End-K-Wert
57,3	1,5	95	57,5
57,3	2,5	95	60,0
57,3	3,5	95	65,0
57,3	4,5	95	74,0
57,3	5,5	95	78,5
57,3	6,5	95	92,5
57,3	8,5	95	100,0
57,3	11,5	95	115,0
57,3	15,5	95	128,0
57,3	23,5	95	135,5
57,3	30,0	95	137,5
57,3	40,0	95	138,0

Die Erhöhung der Viskosität und die Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften sind schließlich auch von der Konzentration der Mischpolymerisatlösungen zu Beginn der Wärmebehandlung abhängig. Es ist besonders vorteilhaft, von etwa 5- bis 40%igen Lösungen auszugehen, doch können auch niedriger konzentrierte Lösungen bis zu etwa 1% und höher konzentrierte Lösungen bis zu etwa 70% verwendet werden. In der Tabelle 3 ist die Abhängigkeit des K-Wertes eines nachbehandelten Mischpolymerisats aus 80 Teilen Methacrylsäureamid und 20 Teilen Acrylsäureamid von der Konzentration seiner Lösung vor Beginn der Wärmebehandlung wiedergegeben.

Tabelle 3

Konzentration %	Anfangs-K-Wert	Zeit Stunden	Temperatur °C	End-K-Wert
2	58,6	40,0	95	64,5
5	58,6	40,0	95	103,0
10	58,6	40,0	95	117,5
15	58,6	40,0	95	120,0
20	58,6	40,0	95	120,5

Wegen der hohen Viskosität ihrer Lösungen bei guter Löslichkeit eignen sich die erfundsgemäß nachbehandelten Mischpolymerisate besonders gut als

Verdickungsmittel. Sie sind hierin vielen Naturprodukten und synthetischen Stoffen überlegen. Von großem Vorteil ist häufig ihre Löslichkeit in Gemischen aus Wasser und organischen Flüssigkeiten, wie Alkoholen, z. B. Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, oder Ketonen, z. B. Aceton. Es lassen sich weiterhin mit Hilfe der erfundsgemäß nachbehandelten Mischpolymerisate hochviskose Mischungen aus Wasser und organischen, in Wasser löslichen Verbindungen mit einem viel geringeren Zusatz von Verdickungsmitteln herstellen, als es bisher möglich war. Sie eignen sich deshalb in besonderem Maß als Verdickungsmittel für pharmazeutische und kosmetische Präparate, aber auch allgemein in den Fällen, in denen hochviskose Lösungen oder Pasten benötigt werden. Sie sind schließlich gute Klebstoffe für Papier, Holz, Glas und andere Werkstoffe und ergeben klare, harte Filme. Ihre wässrigen Lösungen sind gegen den Angriff von Bakterien und Schimmel pilzen sehr beständig und können unbeschränkt aufbewahrt werden. Dies ist ein erheblicher Vorteil gegenüber Knochen- oder Hautleim. Auch die Verleimungen selbst sind beständig.

Die in den Beispielen genannten Teile sind Ge wichtsteile.

Beispiel 1

Eine 20%ige wässrige Lösung eines Mischpolymerisats aus 70 Teilen Methacrylsäureamid und 30 Teilen Vinylpyrrolidon mit dem K-Wert 55 wird 40 Stunden auf 95° erhitzt. Hierbei steigt der K-Wert auf 130 an. Die erhaltene viskose Lösung lässt sich leicht mit Wasser und Methanol in jedem Verhältnis sowie mit 60%igen wässrigen Lösungen von Äthanol, Isopropanol oder Aceton verdünnen. Nach dem Trocknen der Lösungen erhält man harte, transparente Filme.

Beispiel 2

Eine 20%ige wässrige Lösung eines Mischpolymerisats aus 80 Teilen Methacrylsäureamid und 20 Teilen Vinylcaprolactam mit dem K-Wert 40 wird 40 Stunden auf 95° erwärmt. Der K-Wert steigt hierbei auf 110 an. Die erhaltene hochviskose Lösung lässt sich mit 60%igen wässrigen Lösungen von Methanol, Äthanol und Aceton in jedem Verhältnis verdünnen.

Beispiel 3

Eine 15%ige wässrige Lösung eines Mischpolymerisats aus 80 Teilen Methacrylsäureamid und 20 Teilen Acrylsäureamid mit dem K-Wert 47 wird 40 Stunden auf 95° erhitzt. Man erhält ein Produkt mit dem K-Wert 125, das sich unbeschränkt mit Wasser und Methanol sowie mit 70%igem wässrigem Äthanol und 60%igem wässrigem Aceton verdünnen lässt.

Beispiel 4

Man erwärmt eine 16%ige wässrige Lösung eines Mischpolymerisats aus 25 Teilen Methacrylsäureamid und 75 Teilen Acrylsäureamid mit dem K-Wert 100 40 Stunden auf 95°, wobei der K-Wert auf 170 ansteigt. Die erhaltene hochviskose Lösung kann unbeschränkt mit Wasser und 60%igem wässrigem Äthanol oder 50%igem wässrigem Aceton verdünnt werden. Beim Trocknen der Lösungen erhält man harte, transparente Filme.

Beispiel 5

4,2 Teile Methacrylsäureamid und 1,8 Teile Vinylpyrrolidon werden in 24 Teilen Wasser gelöst und

nach Zusatz von 0,009 Teilen Azo-bis-isobuttersäure-nitril 8 Stunden bei 75° unter Stickstoff polymerisiert. Nach beendeter Polymerisation wird die Reaktionsmischung bei einem Druck von 4 at 1 Stunde auf 130° erhitzt. Der K-Wert beträgt 132.

Beispiel 6

40 Teile einer 15%igen Lösung von Acrylsäure-amid in Wasser und 6 Teile Methacrylsäureamid in 14 Teilen Wasser werden in Gegenwart von 0,024 Teilen Azo-bis-isobuttersäure-nitril 2½ Stunden bei 75° unter Stickstoff polymerisiert. Nach beendeter Polymerisation wird die Reaktionsmischung 2 Stunden unter 3,5 at auf 120° erhitzt. Das Mischpolymerisat hat den K-Wert 170.

15

Beispiel 7

Eine 20%ige wäßrige Lösung eines Mischpolymerisats aus 60 Teilen Methacrylsäureamid, 30 Teilen Vinylpyrrolidon und 10 Teilen Vinylimidazol mit 20 dem K-Wert 75,5 wird 40 Stunden auf 95° erhitzt. Hierbei steigt der K-Wert auf 135 an. Die so erhaltenen sehr hochviskose Lösung lässt sich leicht mit

60%igen wäßrigen Lösungen von Methanol, Athanol und Aceton in jedem Verhältnis verdünnen.

Beispiel 8

5 Erhitzt man die 20%ige wäßrige Lösung eines Mischpolymerisats aus 67,5 Teilen Methacrylsäure-amid, 30 Teilen Vinylpyrrolidon und 2,5 Teilen Vinyl-imidazol mit dem K-Wert 70 während 40 Stunden auf 95°, so steigt der K-Wert auf 131 an. Das Produkt lässt sich vorzüglich mit wäßrig-alkoholischen Gemischen verdünnen.

10

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten und Mischpolymerisaten aus ungesättigten Carbonsäureamiden mit verbesserter Löslichkeit, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate in wäßrigen oder Wasser enthaltenden Lösungen auf Temperaturen oberhalb 50° erwärmt werden, bis sich der K-Wert der Polymerisate erhöht hat.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 486 190.

This Page Blank (uspto)